

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 111.012

N° 1.528.249

Classif. internat. : C 07 c // A 01 n; C 07 d

Agents de destruction des acarides et des mollusques.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

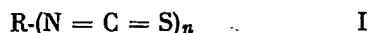
Demandé le 19 juin 1967, à 16^h 43^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 du 7 juin 1968.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 22 juin 1966, sous le n° 9.058/66,
au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet des agents de destruction des acarides et des mollusques, qui contiennent comme composant actif au moins un composé ayant la formule générale :



dans laquelle R est un radical saturé ou non saturé, aliphatique ou cycloaliphatique, portant éventuellement des substituants ou un radical araliphatique ou aromatique mono- ou polycyclique pouvant également porter des substituants, ainsi que le cas échéant encore un ou plusieurs additifs, tels que des diluants, dissolvants, dispersants, mouillants, fixateurs, engrais ou supports, ainsi que d'autres agents déjà connus de destruction des acarides et/ou des gastéropodes.

Comme indiqué ci-dessus, le radical R peut être de caractère aliphatique, aussi bien saturé que non saturé, c'est-à-dire comporter une ou plusieurs liaisons doubles ou triples et en outre contenir des substituants, par exemple des atomes d'halogènes, des groupes cyano, isocyano, hydroxy, alkoxy, alkylthio, des groupes aminogènes substitués, par exemple acylamino ou dialkylamino ou des groupes aminogènes faisant partie d'un hétérocycle, par exemple de groupes pyrrolidino, pipéridino, morpholino, thiomorpholino, N-alkylpipérazino, homopipérazino, etc.

Quand le reste R est araliphatique ou aromatique, il peut être mono- ou polycyclique, c'est-à-dire constitué par un reste phényle, naphthyle, phénanthryle, diphényle, diphényléther ou diphénylsulfure.

La désignation « restes aromatiques » englobe également les restes hétérocycliques comme, par exemple, les restes de pyridine, de thiophène, de quinolyne et d'autres. Tous ces restes peuvent porter des substituants ou non, par exemple des atomes d'halogènes, des groupes alkyles, alkoxy,

alkylthio, hydroxy, acyloxy, acylamino, dialkylamino et thio, ainsi qu'acylthio, et/ou des groupes tels que : CF_3 , $-NO_2$, $-CN$, $-N=C$, $-COOH$,

$-COOalkyle$, $-CO-N \begin{smallmatrix} A \\ \diagdown \\ A \end{smallmatrix}$, $SO_2-N \begin{smallmatrix} A \\ \diagdown \\ A \end{smallmatrix}$, les symbo-

les A et A' désignant dans le dernier cas des atomes d'hydrogène ou des restes alkyles.

Selon la présente invention, les désignations alkyle, alkoxy ou alkylthio ou acyle indiquent des groupes dont chacun ne comporte pas plus de 18 atomes de carbone.

Certains effets biocides d'isothiocyanates de diverses structures sont déjà connus.

Ainsi, Smedley a décrit en 1939 (J. Helminthol, 17, 31-38 [1939]) l'action nématocide de l'éthyl-, n-butyl-, phényl-, o-tolyl-, p-tolyl- et p-hydroxyphényl-isothiocyanate.

Le brevet allemand publié sous le n° 1.032.968 et le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.113.908 indiquent que le méthylisothiocyanate peut être utilisé comme nématocide.

De même, l'effet fongicide et herbicide de cette substance a déjà été mentionné (Plant Disease Repr. 45, 54-57 [1961]).

Le brevet canadien n° 579.233 montre que le p-chlorobenzyl-isothiocyanate possède une activité bactériostatique.

Dans le brevet japonais n° 300 (60), on décrit l'action nématocide du p-chlorobenzyl-isothiocyanate et ce composé doit exercer un effet particulièrement prononcé sur les œufs des vers blancs.

De même, le brevet hollandais publié sous le n° 6.512.047 signale l'effet fongicide, nématocide et herbicide du β -chloréthyl- et p-chlorobenzyl-isothiocyanate.

Enfin, les brevets allemands publiés sous les n°s 1.192.189 et 1.167.331 décrivent l'action nématocide et fongicide des isothiocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques.

Il résulte de ces diverses et nombreuses publications concernant les isothiocyanates que des travaux étendus ont été consacrés aux propriétés biocides de cette catégorie de substances. On devait donc s'attendre qu'en plus des propriétés déjà connues des substances actives de cette catégorie, de nouvelles propriétés ne seraient plus découvertes.

Cependant, la demanderesse a découvert le fait surprenant que les substances ayant la formule I déjà mentionnée ont une action destructive vis-à-vis des acarides et mollusques, qui est prononcée et très durable.

On peut appliquer ces agents nouveaux sous des formes nombreuses, par exemple comme poudres, nébulisations, poudres mouillables, sous forme de granules, boulettes, etc.

Le mode d'application dépend surtout de l'utilisation prévue.

Pour préparer des solutions à pulvériser directement des composés ayant la formule générale I, on peut par exemple utiliser des fractions d'huiles minérales ayant une gamme d'ébullition élevée ou moyenne, comme l'huile diesel ou le kérosène, l'huile de goudron de houille et des huiles de provenance végétale ou animale, ainsi que des hydrocarbures, comme les naphthalènes alkylés, le tétrahydronaphtalène, éventuellement avec addition de mélanges de xylènes, de cyclohexanols, de cétones, et d'hydrocarbures chlorés, comme le trichloréthane et le tétrachloréthane, le trichloréthylène ou les tri- et tétrachlorobenzènes. Avantageusement, on utilise des solvants organiques, dont le point d'ébullition est supérieur à 100 °C.

Les formes aqueuses d'application sont préparées surtout à partir de concentrés émulsionnés, de pâtes ou de poudres mouillables à nébuliser, ceci par addition d'eau. Comme agents d'émulsion ou de dispersion, on signale les produits non ionogènes, par exemple les produits de condensation d'alcools aliphatiques, d'amines ou d'acides carboxyliques contenant un reste hydrocarboné à longue chaîne ayant environ 10 à 20 atomes de carbone avec de l'oxyde d'éthylène, tels que par exemple le produit de condensation de l'alcool octadécyclique avec 25 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, ou celui de l'acide gras du soja avec 30 moles d'oxyde d'éthylène ou celui de l'oléylamine technique avec 15 moles d'oxyde d'éthylène ou encore celui du dodécylmercaptan avec 12 moles d'oxyde d'éthylène.

Parmi les émulseurs à anions actifs utilisables, on mentionne : le sel de sodium de l'ester sulfurique de l'alcool dodécyclique, le sel de sodium de l'acide dodécylbenzènesulfonique, le sel de potassium ou de triéthanolamine de l'acide oléique ou de l'acide abiétique ou de mélanges de ces acides, ou le sel de sodium d'un acide pétrosulfonique. Comme agents de dispersion à cations actifs, on

mentionne les composés d'ammonium quaternaire, comme le bromure de cétylpyridinium, ou le chlorure de di - hydroxyéthylbenzyl - dodécylammonium.

Pour la préparation d'agents à pulvériser ou à épandre, on peut utiliser des matériaux de support solides, comme le talc, le kaolin, le bentonite, le carbonate de calcium, le phosphate de calcium, mais aussi le charbon, la farine de liège, la farine de bois et d'autres matériaux d'origine végétale. Il est également très indiqué d'utiliser des préparations sous forme granuleuse. Toutes ces formes d'application peuvent être améliorées de manière habituelle en ajoutant des substances qui augmentent la répartition, la fixation, la résistance à la pluie ou le pouvoir de pénétration; à ce sujet, on mentionne les acides gras, la résine, la colle, la caséine ou les alginates.

Les agents conformes à l'invention peuvent être utilisés isolément ou en mélange avec d'autres pesticides habituels et connus, surtout avec des acaricides, et/ou des substances détruisant les mollusques.

Les substances actives ayant la formule I peuvent être préparées selon les procédés coutumiers servant à obtenir des isothiocyanates.

Un procédé habituel consiste, par exemple, à faire réagir une amine sur le thiophosgène au sein d'un solvant organique ou dans un système à deux phases aqueuses/organiques, cette réaction étant suivie de la séparation par distillation du sénévol cormé.

On peut également obtenir la plupart des substances actives en fixant de l'acide sulfocyanique sur des composés contenant des doubles liaisons activées.

Exemple 1. — 3,5 - ditrifluorométhyl - phényl - isothiocyanate.

A un mélange agité mécaniquement de 600 cm³ de chlorure de méthylène, 1,2 litre d'eau et 245 g de thiophosgène, on ajoute goutte à goutte, à la température ordinaire et en 3 heures, une solution de 456 g de 3,5 - ditrifluoro - méthylaniline dans 600 cm³ de chlorure de méthylène. Après la fin de l'addition, on agite le mélange encore pendant environ 5 heures, on sépare la couche organique et on la lave avec de l'eau jusqu'à neutralité. La solution séchée sur du sulfate de sodium est ensuite évaporée et le résidu est distillé sous vide.

Rendement : 501,5 g.

Point d'ébullition : 94-95°/19 mm (Composé n° 1).

On peut préparer de la même manière les sénévols mentionnés sur le tableau ci-après. D'autres méthodes de préparation des sénévols sont décrites dans le traité de Houben-Weyl, volume IX, p. 867-884.

Composé	R	P. éb. °/mm Hg	P. F.
N°			
2..	Phényl-	93-94°/11	
3..	3-méthylphényl-	111°/13	
4..	2-méthylphényl-	105-107°/10	
5..	4-méthylphényl-	114°/15	
6..	2-chlorphényl-	121°/14	
7..	3-chlorphényl-	118-20°/13	
8..	4-chlorphényl-	119°/10	
9..	2-méthoxyphényl-	129°/11	
10.	3-méthoxyphényl-	128-129°/10	
11.	4-méthoxyphényl-	129°/8	
12.	2, 4-dichlorphényl-	147°/14	
13.	3, 4-dichlorphényl-	148°/12	
14.	2, 5-dichlorphényl-	140°/12	
15.	4-méthoxy-3-chlorphényl-	170°/13	
16.	4-butoxy-phényl-	177°/14	
17.	4-butyl-phényl-	165°/17	
18.	3-chlor - 4-méthylphényl-	136°/14	
19.	2, 4, 5-trichlorphényl-	172°/14	
20.	2-chlor - 6-méthylphényl-	135°/10	
21.	3-chlor - 2-méthylphényl-	134°/11	
22.	4-éthoxy-phényl-	146°/19	
23.	2-éthoxy-phényl-	133°/10	
24.	4-bromophényl-	140°/13	
25.	4-chlor-3-trifluorométhyl-phényl-	115°/12	
26.	3, 4-dichlor- 6-méthylphényl-	98°/0,05	
27.	2-chlor-5-trifluorométhyl-phényl-	114°/10	
28.	5-chlor - 2-méthylphényl-	123°/8	
29.	4-(p-chlorphénoxy)-phényl-	153°/0,2	
30.	4-phénoxyphényl-	143°/0,2	
31.	4-chlor - 2-méthylphényl-	136°/13	
32.	3, 4-diméthylphényl-	124-27°/9	
33.	2,5 - diméthylphényl-	126°/10	
34.	4-diméthylamino-phényl-	69-71°
35.	α-naphtyl-	100°/0,2	
36.	4-nitrophényl-	111/113°
37.	3-nitrophényl-	61-63°
38.	4-méthoxy-2-nitrophényl-	95-96°

Composé	R	P. éb. °/mm Hg	P. F.
N°			
39.	4-méthyl-2-nitrophényl-	66-67°
40.	3-sulfonamido-phényl-	146-149°
41.	3-trifluorométhylphényl-	87-89°/11	
42.	2-chlor-4-nitro-phényl-	82-83°
43.	Méthyl-	118-120°	
44.	Méthoxyméthyl-	35-36°/11	
45.	Éthyl-	130-132°	
46.	Allyl-	150-151°	
47.	2, 6-dichlorphényl-	42-43°

Par addition de l'acide sulfocyanique sur des doubles liaisons actives, on obtient les sénévols suivants :

	P. éb.	Composé numéro
1, 2-dihydropyrane.	82°/13	48
Dicycloheptadiène..	105-106°/13	49
Dicyclopentadiène..	108°/0,05	50
Chlorobornylène...	87°/0,05	51
Cyanobornylène....	125°/0,15	52

Comme autres sénévols, on mentionne encore : le butylisothiocyanate, le propylisothiocyanate, l'octylisocyanate, le dodécylisothiocyanate, le benzyl-sénévol, les 2-, 3- et 4-halogéno-benzylsénévols, les 3,4-, 2,4-, 2,5- et 2,3-dihalogénobenzyl-sénévols, l'α- et β-phényléthyl-sénévol, le pentachlorobenzyl-sénévol, le 1- et 2-naphtyl-méthyl-sénévol, le phénylbenzyl-sénévol, le 4-nitrobenzyl-sénévol, le 4-éthoxybenzyl-sénévol, le p-phénylène-diisothiocyanate, le tétraméthylène-disénévol (1,4), l'hexaméthylène-disénévol (1,6), le 3-diéthylamino-propyl-sénévol, le 3,3-diméthylaminopropyl-sénévol, le m- ou p-hydroxyphényl-sénévol, le 2-, 3- et 4-carboxyphényl-sénévol, etc.

Exemple 2. — Pour examiner l'action vis-à-vis des gastéropodes (*Australorbis glabratus*), on a dissous chaque fois 1 g de la substance active et 1 g d'émulgateur (qui est un alkylaryl-sulfonate) dans de l'acétone et porté le volume à 10 cm³ avec de l'acétone. Avec ces solutions, on prépare au moyen d'eau les concentrations désirées.

Exemple 3. — Examen de l'activité vis-à-vis des gastéropodes :

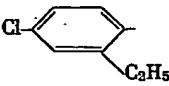
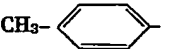
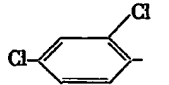
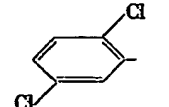
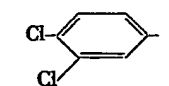
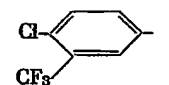
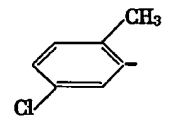
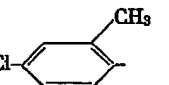
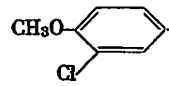

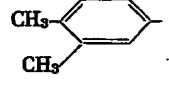
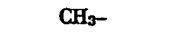
Pour chaque concentration, on expose 5 limaçes

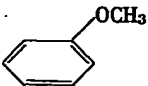
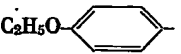
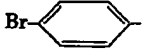
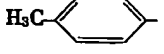
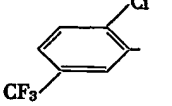

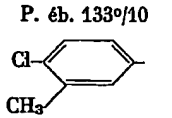
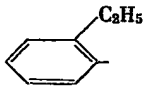
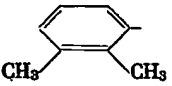
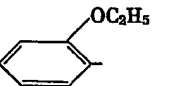
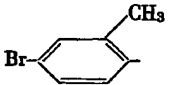
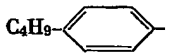
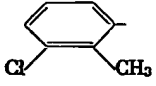
(*Australorbis glabratus*) pendant 24 heures aux solutions à essayer, puis on les reporte dans de l'eau pure. 48 heures après l'exposition, on détermine l'efficacité (appelée CL 100). On répète les essais deux fois à 21-23 °C.

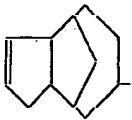
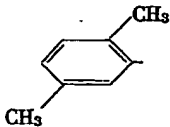
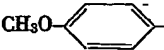

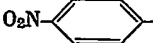
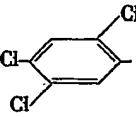
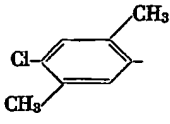
Examen de l'efficacité vis-à-vis des teignes : (*Rhipicephalus bursa*).

Pour chaque concentration, on plonge 10 teignes pendant peu de temps dans la solution à essayer. On détermine l'efficacité (appelée 2 CL 100) 2 semaines après l'essai. Ces essais sont répétés deux fois à 21-23 °C.

On a obtenu les valeurs ci-après : (CL 100 en p.p.m.).

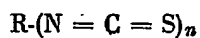
		<i>R. bursa</i>	<i>B. microplus</i>	<i>D. gallinae</i>	<i>Limaces</i>
53.....	 P. éb. 148°/20	10			1
5.....		10	10	10	3
12.....		100	1	10	3
14.....		100	1	10	3
13.....		100	1	100	0,75
25.....		100	10	1-10	1,5
28.....		100	10	10	5
31.....		100	10	10	1
15.....		100	10	10	—
8.....		100	10	10	0,75
32.....		100	10	10	—
43.....		100	10	10	—

9.....		100	10	10	3
22.....		100	10	10-100	1,5
24.....		100	10	10-100	1,5
5.....		100	10	10-100	3
27.....		100	10	10-100	-
51.....		100	10	10-100	3-
54.....	 P. 6b. 133°/10	100	10	10-100	3-
55.....	 P. 6b. 116°/15	100	10	10-100	-
56.....	 P. 6b. 134°/16	100	10	10-100	-
23.....		100	10	100	3
57.....	 P. F. 50-51°	100	10	100	3
17.....		100	10	100	3
21.....		100	10	100	1,5

50.....		100	10	100	3
33.....		100	10	100	3
22.....		100	10	100	1,5
35.....		100	10	100	1,5
36.....		100	10	100	3
19.....		100	10	100	3
58.....	 P. éb 151°/16	100	10	100	-

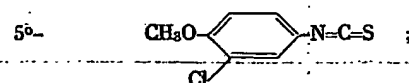
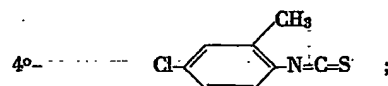
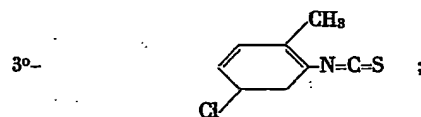
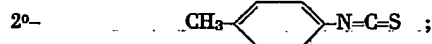
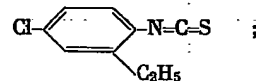
RÉSUMÉ

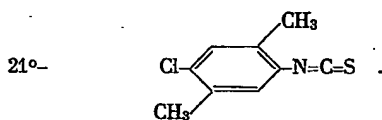
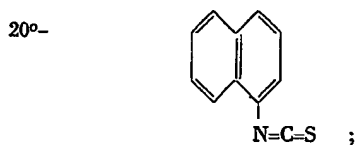
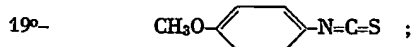
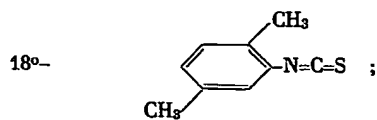
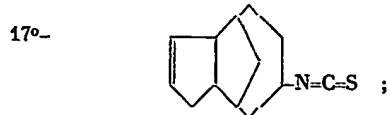
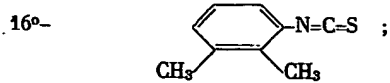
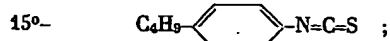
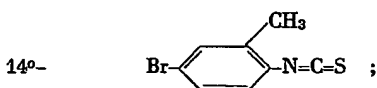
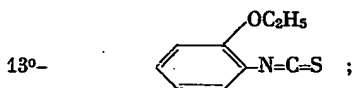
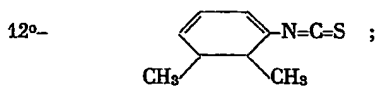
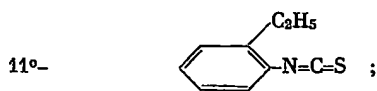
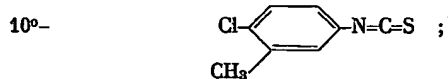
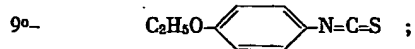
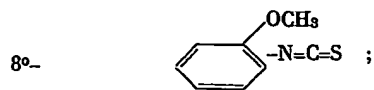
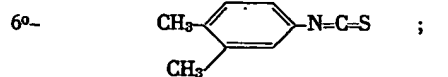
La présente invention a pour objet les produits industriels nouveaux que constituent : les agents de destruction des acarides et des mollusques, qui contiennent comme composants actifs au moins un composé ayant la formule générale :



dans laquelle R est un radical saturé ou non saturé, aliphatique ou cycloaliphatique, portant éventuellement des substituants ou un radical araliphatique ou aromatique mono- ou polycyclique pouvant également porter des substituants, ainsi que le cas échéant encore un ou plusieurs additifs, tels que des diluants, dissolvants, dispersants, mouillants, fixateurs, engrais ou supports, ainsi que d'autres agents déjà connus de destruction des acarides et/ou des gastéropodes; ces agents peuvent en outre présenter une ou plusieurs des particularités suivantes :

1° Ils contiennent comme composants actifs les substances ci-après :





Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :

ALAIN CASALONGA